

REPUBLIQUE FRANÇAISE  
 MINISTÈRE  
 DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE  
 SERVICE  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

Ch. 14. — Cl. 1.

N° 1.007.726

Nouveaux esters de l'acide thiophosphorique et leur procédé de production.

Société dite : **FABRIK FÜR BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** résidant en Allemagne.

Demandé le 5 février 1934, à 14<sup>h</sup> 4<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 24 novembre 1934. — Publié le 9 mai 1935.

(Demande de brevets déposée en Allemagne le 9 février 1933, au nom de Société dite : **FABRIK FÜR BAYER**.)

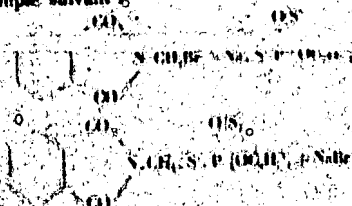
La société demanderesse a trouvé qu'on obtient des nouveaux esters de l'acide thiophosphorique en faisant réagir des composés de formule :



Dans laquelle les symboles  $R$  remplacent  $CO$ , ou  $SO_2$ , et  $R$  signifie un radical organique — en présence d'un solvant inerte, avec des sels des acides diacylthio ou dithiophosphoriques à des températures élevées, par exemple à des températures comprises entre environ 25 à 60°C. Comme solvants convenant pour le but envisagé se sont révélés particulièrement indiqués des cétones.

Le radical organique  $R$  indiqué dans la formule ci-dessus peut faire partie de la série aliphatique, aromatique ou hétérocyclique. Les composés halogénométhyle mis en œuvre dans cette réaction peuvent être préparés à partir des composés oxy-méthyle correspondants au moyen d'agents de chloration, tels par exemple  $PCl_5$ ,  $POCl_3$ ,  $PBr_5$  et  $SOCl_2$ .

La marche de la réaction est illustrée par l'exemple suivant :



Les nouveaux esters se présentent en partie sous forme de composés cristallins, en partie sous forme d'huiles de consistance épaisse qui ne sont pas distillables. Ils possèdent une bonne activité insecticide et sont par conséquent destinés à être utilisés comme agents antiparasitaires.

A - 1010

Exemple 1. — 42 g (0,2 mol) de 0,0-diéthylthiophosphate de potassium sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. A la solution sont ajoutées goutte à goutte à une température comprise entre 25 et 30°C, 48 g (0,2 mol) de N-bromométhylphthalimide que l'on a dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. Le mélange réactionnel est agité encore 30 minutes, puis versé dans de l'eau et l'huile obtenue est reprise par du benzène. Après avoir épuisé la solution benzénique par lavage avec de l'eau, on la fait sécher sur du sulfate de sodium et on chasse le solvant par distillation dans le vide. Le 0,0-diéthyl-S-(phthalimino-méthyl)-thiophosphate se solidifie et fond à 71°C. Rendement : 32 g.

Exemple 2. — 35 g de 0,0-diéthylthiophosphate d'ammonium sont dissous dans 150 cm<sup>3</sup> d'acétone. A la solution sont ajoutées goutte à goutte, à une température comprise entre 25 et 30°C, 48 g de N-bromométhylphthalimide en solution dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. Le mélange réactionnel est encore chauffé durant 30 minutes à 35-40°C. Après refroidissement, il est versé dans de l'eau. Le 0,0-diéthyl-S-(phthalimino-méthyl)-thiophosphate précipité sous forme d'une huile ne tarde pas à se solidifier. P.F. 74°C. Rendement : 45 g.

Exemple 3. — 50 g de 0,0-di-n-propylthiophosphate de potassium sont dissous dans 150 cm<sup>3</sup> d'acétone et mis à réagir à 25-30°C, comme décrit aux exemples 1 et 2, avec 48 g de N-bromométhylphthalimide en solution dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. Une fois la réaction achevée, la solution est versée dans de l'eau et l'huile précipitée est reprise par du benzène. Après lavage avec de l'eau, on fait sécher sur du sulfate de sodium. Après avoir chassé le solvant par distillation, on obtient le 0,0-di-n-propyl-S-(phthalimino-méthyl)-thiophosphate sous forme d'huile qui se solidifie à froid et fond déjà à la température de la main. Rendement : 51 g.

De manière analogue on prépare à partir de

Prix du fascicule : 100 francs.

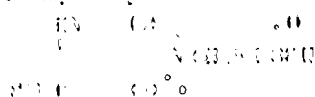
solution de 50 g de N-méthyl-2-pyrrolidone dans 200 cm<sup>3</sup> d'éthanol est ajoutée à la suspension obtenue durant 2 heures de chauffage. Après refroidissement, la suspension est diluée

[illegible]

It is possible to determine the relative contribution of each pathway to the total degradation of a particular compound by measuring the rate of release of the characteristic products. X-ray fluorescence analysis of the products has been used to determine the relative contribution of each pathway to the degradation of a particular compound. The results of this analysis are shown in Table 1. The results show that the relative contribution of each pathway to the degradation of a particular compound is dependent on the compound and the conditions of the experiment.

The following is a list of the names of the persons who have been elected to the office of Justice of the Peace for the year 1900, in the several precincts of the County of Adams, State of Colorado:

1. The first of these is the fact that the  
 2. the first of these is the fact that the  
 3. the first of these is the fact that the  
 4. the first of these is the fact that the  
 5. the first of these is the fact that the  
 6. the first of these is the fact that the  
 7. the first of these is the fact that the  
 8. the first of these is the fact that the  
 9. the first of these is the fact that the  
 10. the first of these is the fact that the



11/10/1964

**Esempio 15.**  $25^{\circ}$  - 1.0 ml di cloridruato di amonio con il suo  $\text{H}_2\text{O}$  d'idratazione. A la temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  or a  $40^{\circ}\text{C}$  under notte

2. L'acrométhylamide de l'acide quinoléique. Après 2 heures d'oxydation à la température ambiante, le

est obtenu par le filtré à vapore. Le produit est  
purifié par distillation et le résidu est repris par  
le même solvant. Après l'évaporation du solvant on  
obtient un résidu solide. Après avoir éliminé le  
solvant par distillation on obtient 20 g  
de résidu solide purifié.

1. The first step is to identify the problem.
 2. The second step is to analyze the problem.
 3. The third step is to develop a solution.
 4. The fourth step is to implement the solution.
 5. The fifth step is to evaluate the solution.

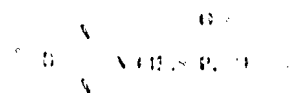
1. *Impatiens* *sp.*

Periodo de phosphore per centages in the  
de compresses de l'air



The Department of the Interior, Bureau of Land Management, is hereby notified that the following information is being furnished to the public for their information:

Il est donc prouvé que les deux courbes de la figure 13 sont des courbes de même type, et que la courbe de la figure 13 est une courbe de même type que la courbe de la figure 12.



Thus, Inequality 1 is satisfied if  $\lambda \in \mathbb{R}$  and  $\lambda$  is strictly greater than  $\frac{1}{2}$  or strictly less than  $\frac{1}{2}$ .

SECRET - EMBROIDERED IN RED ON  
WHITE CLOTHES

6. How many men, and how many women?

Exemple 128.

diisopropylthiophosphate d'ammonium et de N-bromométhyl-phthalimide, le 0,0-diisopropyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate sous forme d'une huile jaunâtre qui ne montre aucune tendance à la cristallisation et qui n'est pas distillable.

**Exemple 129.** - 54 g de 0,0-di-n-butylthiophosphate d'ammonium sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone et la solution est portée à 25-30 °C avec une solution de 13 g de N-bromométhyl-phthalimide dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. Après une heure d'agitation à 25-30 °C, le mélange est séparé sur le filtre à sucron et l'acétone est éliminée par distillation. Après lavage avec du benzène, on lave avec de l'eau et on fait sécher sur du sulfate de sodium. Après avoir chassé le benzène par distillation, on obtient 45 g de 0,0-di-n-butyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate sous forme d'une huile jaune clair qui ne peut pas être distillée.

**Exemple 130.** - 10 g d'acide 0,0-diméthylthiophosphorique sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone et la solution est neutralisée avec 21 g de bicarbonate de sodium. A cette solution sont ajoutées goutte à goutte, à 25-30 °C, 13 g de N-bromométhyl-phthalimide dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. La solution est encore agitée durant 1 heure à 30 °C, le bromure de sodium précipité est séparé sur le filtre à sucron et l'acétone est distillée dans le vide. L'huile résiduelle est reprise par du benzène, lavée une fois avec une solution de bicarbonate de sodium et finalement avec de l'eau. Après séchage sur du sulfate de sodium, le résidu est chassé par distillation. Le 0,0-diméthyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate qui se présente d'abord à l'état huileux ne tarde pas à se solidifier. P. F. 37-38 °C. Rendement : 23 g.

**Exemple 131.** - 29 g d'acide 0,0-diéthylthiophosphorique sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone et la solution est neutralisée avec 13 g de bicarbonate de sodium. A cette solution sont ajoutées goutte à goutte, à 25-30 °C, 43 g de N-bromométhyl-phthalimide qui sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. Après agitation de 1 heure à la température ambiante, le mélange réactionnel est traité comme décrit à l'exemple 9. On obtient le 0,0-diéthyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate sous forme d'une huile qui ne tarde pas à se solidifier. P. F. 63 °C.

De manière analogue on obtient à partir des acides diisopropyl- ou di-n-propyl-thiophosphoriques, le 0,0-di-n-propyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate sous forme d'une huile jaune pâle et le 0,0-di-n-propyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate au point de fusion de 113 °C.

**Exemple 132.** - 45 g de 0,0-diéthylthiophosphate de potassium sont dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'acétone. A la solution sont ajoutées goutte à goutte, à 25-30 °C, 53,2 g de N-bromométhyl-saccharine que l'on

a dissous dans 300 cm<sup>3</sup> d'acétone. Le mélange réactionnel est agité encore 1 heure à 30-40 °C. Le sol précipité est séparé sur le filtre à sucron, le solvant est séparé par distillation et l'huile résiduelle est reprise par du benzène. Finalement on lave avec de l'eau et l'on fait sécher sur du sulfate de sodium. Après avoir séparé le benzène par distillation, on obtient le 0,0-diéthyl-8-saccharino-méthyl-thiophosphate sous forme d'une huile visqueuse, jaunâtre. Rendement : 45 g.

**Exemple 133.** - 30 g d'acide 0,0-diéthylthiophosphorique sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone et la solution est neutralisée avec 21 g de bicarbonate de sodium. A la solution est ajoutée goutte à goutte, à 25-30 °C, une solution de 13 g de N-bromométhyl-saccharine dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. Le mélange réactionnel est agité encore 1 heure à 30-40 °C et le traitement est achevé comme décrit à l'exemple 9. On obtient 25 g de 0,0-diéthyl-8-saccharino-méthyl-thiophosphate au point de fusion de 77 °C.

**Exemple 134.** - 10 g de 0,0-di-n-butylthiophosphate d'ammonium sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. A la solution sont ajoutées goutte à goutte, à 25-30 °C, 30 g de N-chlorométhyl-phthalimide dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. Le mélange réactionnel est chauffé durant 2 heures à 10-20 °C. Le chlorure d'ammonium est séparé par filtration à la trompe, l'acétone est séparée par distillation et le résidu est repris par du benzène. Après lavage avec du sulfate de sodium, on essuie sur du sulfate par distillation et on obtient le 0,0-di-n-butyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate sous forme d'une huile hémisoluble.

**Exemple 135.** - 43 g de 0,0-diéthylthiophosphate d'ammonium sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone. A la solution sont ajoutées goutte à goutte, à 25-30 °C, 29 g de N-chlorométhyl-phthalimide dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'acétone. Après 1 heure de distillation, le chlorure d'ammonium est séparé sur le filtre à sucron et le traitement est achevé comme décrit à l'exemple 9 pour l'ester diméthylé. On obtient 25 g de 0,0-diéthyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate. L'ester n'est pas distillable et est soluble dans l'eau.

De manière analogue on obtient à partir de 0,0-n-propyl- et di-n-butylthiophosphate d'ammonium et de N-chlorométhyl-phthalimide, le 0,0-di-n-propyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate et le 0,0-di-n-butyl-8-phthalimino-méthyl-thiophosphate sous forme d'huiles et/ou en rouge dans le benzène.

**Exemple 136.** - 33 g d'acide 0,0-diméthylthiophosphorique sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'acétone et la solution est neutralisée avec 21 g de bicarbonate de sodium. A une température comprise entre 40 et 30 °C on ajoute goutte à goutte une